

Rec'd PCT/PTO 24 AUG 2004

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 10 OCT 2003

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053281	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP03/01160	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06.02.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 26.02.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C249/12		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		



1. Dieser Internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht beiliegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

Best Available Copy

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20.06.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.10.2003
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fitz, W Tel. +31 70 340-4359 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-5 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-5 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP03/01160**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-5
Nein: Ansprüche - |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-5
Nein: Ansprüche - |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-5
Nein: Ansprüche: - |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: WO 97 2168686 A, 19. Juni 1997, in der Anmeldung erwähnt

1.) Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von gewissen 2-Chlormethyl-phenylelessigsäurederivaten (Formel I des Anspruchs 1) durch Etherspaltung der entsprechenden 2-Phenoxymethyl-phenylelessigsäurederivate (Formel II des Anspruchs 1). Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart von Chlorwasserstoff, einem inerten Lösungsmittel und einem Katalysator ausgewählt von Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate.

2.) Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 wird als neu betrachtet, weil die zur Verfügung stehenden Dokumente des Stands der Technik kein Verfahren offenbart, in welchem eine Verbindung der Formel II in Gegenwart von Chlorwasserstoff und einem Katalysator ausgewählt von Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate in eine Verbindung der Formel I umgewandelt wird.

3.) Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 wird aus den folgenden Gründen als erfinderisch betrachtet:

D1 wird als nächstliegendes Dokument des Stands der Technik betrachtet.

D1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethyl-phenylelessigsäurederivaten I durch Etherspaltung der entsprechenden 2-Phenoxymethyl-phenylelessigsäurederivate II.

Der Unterschied zwischen dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung und dem Verfahren von D1 liegt im Reagens, welches die Umsetzung bewirkt: in der Anmeldung wird eine Kombination von Chlorwasserstoff und einem Katalysator, ausgewählt von Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate, gebraucht. In D1 wird ein molarer Überschuss von Bortrichlorid gebraucht.

Das von der Anmeldung zu lösende Problem wird in der Bereitstellung eines weiteren Verfahrens zur Herstellung von 2-Chlormethyl-phenylelessigsäurederivaten I durch Etherspaltung der entsprechenden 2-Phenoxymethyl-phenylelessigsäurederivate II gesehen.

Das Problem wird dadurch gelöst, dass das Bortrichlorid-Reagens von D1, welches in molarem Überschuss gebraucht wird, ersetzt wird durch eine Kombination von Chlorwasserstoff und einem Katalysator, ausgewählt von Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate.

Weder D1 allein, noch D1 in Kombination mit einem anderen Dokument des Stands der Technik, legen den Gebrauch einer Kombination von Chlorwasserstoff und einem Katalysator, ausgewählt von Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate, nahe.

Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 1-5 nicht offensichtlich.

4.) Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 wird als gewerblich anwendbar betrachtet, weil die hergestellten Verbindungen als Zwischenprodukte zur Herstellung agrochemischer Produkte verwendet werden können.

Translation

Rec'd CT/PTO 24 AUG 2004
PCT/EP2003/001160

PATENT COOPERATION TREATY



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000053281	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/001160	International filing date (day/month/year) 06 February 2003 (06.02.2003)	Priority date (day/month/year) 26 February 2002 (26.02.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 249/12		
Applicant BASF Aktiengesellschaft		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>_____ consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 20 June 2003 (20.06.2003)	Date of completion of this report 09 October 2003 (09.10.2003)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/001160

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-5 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-5 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/01160

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: WO 97 21686 A, 19 June 1997, cited in the application

- 1.) The subject matter of the present application is a method for producing certain 2-chloromethyl-phenyl acetic acid derivatives (formula I of claim 1) by ether-cleaving the corresponding 2-phenoxyethyl-phenyl acetic acid derivatives (formula II of claim 1). The reaction takes place in the presence of hydrogen chloride, an inert solvent and a catalyst selected from iron, indium or the halogenides, oxides or triflates thereof.
- 2.) The subject matter of claims 1 to 5 is considered novel, since the available prior art does not disclose a method in which a compound of formula II is converted in the presence of hydrogen chloride and a catalyst selected from iron, indium or the halogenides, oxides or triflates thereof into a compound of formula I.
- 3.) The subject matter of claims 1 to 5 is considered inventive for the following reasons:

D1 is considered the closest prior art document.

D1 describes a method for producing 2-chloromethyl-phenyl acetic acid derivatives I by ether-cleaving the corresponding 2-phenoxyethyl-phenyl acetic acid derivatives II.

The difference between the method as per the present application and the method from D1 lies in the reagent which effects the reaction: the application uses a combination of hydrogen chloride and a catalyst selected from iron, indium or the halogenides, oxides or triflates thereof. D1 uses a molar excess of boron trichloride.

The application is considered to address the problem of developing a further method for producing 2-chloromethyl-phenyl acetic acid derivatives I by ether-cleaving the corresponding 2-phenoxyethyl-phenyl acetic acid derivatives II.

The problem is solved by replacing the boron trichloride reagent from D1, which is used as a molar excess, by a combination of hydrogen chloride and a catalyst selected from iron, indium or halogenides, oxides or triflates thereof.

Neither D1 alone nor D1 in combination with any other prior art document suggests a combination of hydrogen chloride and a catalyst selected from iron, indium or halogenides, oxides or triflates thereof.

The subject matter of claims 1 to 5 is therefore non-obvious.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

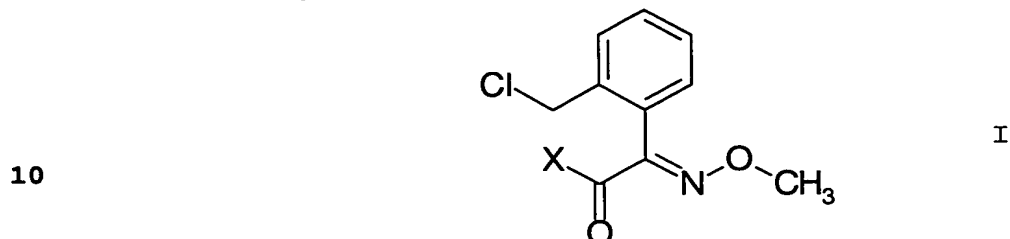
PCT/EP 03/01160

- 4.) The subject matter of claims 1 to 5 is considered industrially applicable, since the compounds produced can be used as intermediate products in the production of agrochemical products.

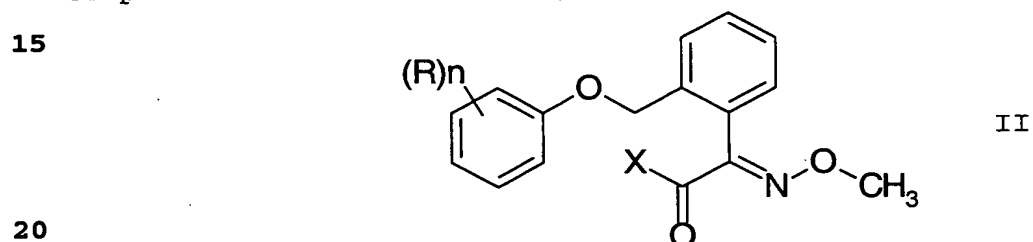
DT09 Rec'd PCT/PTO 24 AUG 2004

Preparation of 2-(chloromethyl)phenylacetic acid derivatives

The present invention relates to a process for preparing
5 2-(chloromethyl)phenylacetic acid derivatives of the formula I,



where X is C₁-C₄-alkoxy or methylamino, by ether cleavage of
compounds of the formula II,



where R is C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₂-haloalkyl,
C₁-C₄-alkylcarbonyl, C₁-C₄-alkylcarbonyloxy, halogen, nitro or
cyano and X is as defined above.

25 J. Chem. Research (S) 232-3 (1985) and J. Org. Chem. 64, 4545
(1981) disclose methods for cleaving benzyl ethers in the
presence of specific Lewis acids such as sodium iodide/boron
trifluoride or iron(III) chloride on silica. The Lewis acids are
used in greater than stoichiometric quantities, which makes the
30 process uneconomical.

Synlett (10), 1575-6 (1999) describes a process for cleaving
4-nitrobenzyl ethers in the presence of indium and aqueous
ammonium chloride. Indium is used in an excess of more than 8
35 equivalents based on the ether to be cleaved.

A process for preparing 2-(chloromethyl)phenyl acetic acid
derivatives of the formula I by cleaving the appropriate benzyl
ethers II is described in WO-A 97/21686. This involves admixing
40 the benzyl ether II with an excess of two or more mol equivalents
of boron trichloride.

The prior art processes use greater than stoichiometric
quantities of Lewis acids. The handling of Lewis acids used is
45 additionally problematic and the majority thereof are highly
corrosive.

It is an object of the present invention to provide a catalytic process for preparing 2-(chloromethyl)phenylacetic acid derivatives of the formula I from the appropriate benzyl ethers in high yield and selectivity which does not have the

5 abovementioned disadvantages. Care also had to be taken that the benzyl ether II was cleaved with high selectivity, i.e. that the methoxyiminophenylglyoxylic acid unit in the target compound I was retained.

10 We have found that this object is achieved by carrying out the ether cleavage in the presence of hydrogen chloride and an inert solvent, and adding a catalyst to the reaction mixture selected from the group consisting of iron, indium and halides, oxides and triflates thereof.

15

The hydrogen chloride is generally passed into the reaction mixture in gaseous form. However, it is also possible to condense in the hydrogen chloride. In general, the hydrogen chloride is used in a molar ratio relative to the benzyl ether of from 1 to

20 25, preferably from 1 to 10 and more preferably from 3 to 5 mol equivalents.

Useful catalysts include Lewis acids selected from the group consisting of iron, indium and halides, oxides and triflates

25 thereof. Preferred catalysts are iron and indium(III) chloride and also in particular iron(III) oxide and iron(III) chloride. The catalyst is used in a concentration of from 0.001 to 0.5 and preferably from 0.01 to 0.2 mol equivalents.

30 Useful solvents include aromatic (halogenated) hydrocarbons, e.g. benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, dichlorobenzene, bromobenzene and benzotrifluoride; aliphatic (halogenated) hydrocarbons, e.g. pentane, heptane, dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane and carbon tetrachloride; cycloaliphatic

35 hydrocarbons, e.g. cyclohexane and cyclopentane; ethers, e.g. dimethoxyethane, diethyl ether and di-isopropyl ether; and esters, e.g. ethyl acetate and butyl acetate. Mixtures of these solvents may also be used.

40 Preferred solvents are aromatic (halogenated) hydrocarbons and aliphatic (halogenated) hydrocarbons.

It may possibly be advantageous to add Lewis bases, e.g. pyridine, N,N-dimethylaniline or ethanethiol and/or further

45 auxiliaries such as trimethylsilyl chloride, to the reaction mixture.

It may also be advantageous to work in a biphasic system in the presence of a phase transfer catalyst, e.g. tetrabutylammonium chloride, tetrahexylammonium chloride, tetrabutylphosphonium chloride, bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium chloride,
5 trimethylbenzylammonium chloride, triethylbenzylammonium chloride or triphenylbenzylammonium chloride.

The reaction temperature is customarily from 0 to 100°C and preferably from 30 to 70°C. The reaction pressure is customarily
10 from 0 to 6 bar. Preference is given to carrying out the reaction under atmospheric pressure.

It is also advantageous to perform the ether cleavage under a protective gas atmosphere.

15

Useful starting materials for the ether cleavage include the benzyl ethers II mentioned at the outset. They are accessible by literature methods (EP-A 253 213, EP-A 254 426, EP-A 398 692 or EP-A 477 631). In particular, the crop protection agents
20 currently on the market are suitable, for example methyl 2-methoxyimino-2-[(2-methylphenyloxymethyl)phenyl] acetate (Kresoxim-methyl, EP-A 253 213).

After the ether cleavage, the reaction mixture is generally
25 worked up by extraction. Catalyst impurities may be removed, for example, by extraction using aqueous mineral acid such as hydrochloric acid. The phenol cleavage product may advantageously be removed by extraction using aqueous alkali such as sodium hydroxide.

30

The 2-(chloromethyl)phenylacetic acid derivative obtained may be further processed directly, dissolved in the inert solvent, or as a melt after distillative removal of the solvent.

35 The crude product can be further purified by recrystallization in alcohols such as methanol, ethanol, n-butanol or mixtures thereof or mixtures of alcohols and dimethylformamide. The crude product can also be purified by melt crystallization.

40 Process examples

Inventive Example 1

7.5 g (24 mmol) of kresoxim-methyl were dissolved in 150 ml of
45 chlorobenzene. 0.32 g (2.4 mmol) of iron(III) chloride were then added and 2.6 g (72 mmol) of hydrogen chloride were gassed in within 1 h, during the heating phase to 50°C. The reaction mixture

was held at 50°C for a further 2 hours with stirring and the conversion was then monitored by means of HPLC. After the reaction had ended, the reaction solution was cooled and admixed with 10 ml of methanol. The reaction mixture was extracted, first
5 with hydrochloric acid and then with sodium hydroxide. The organic phase was washed to neutrality and then freed of solvent. The yield of methyl
2-methoxyimino-2-[(2-chloromethyl)phenyl]acetate was 75%.

10 Inventive Example 2

7.5 g (24 mmol) of kresoxim-methyl were dissolved in 150 ml of toluene. 0.53 g (2.4 mmol) of indium(III) chloride were then added and 2.6 g (72 mmol) of hydrogen chloride were gassed in
15 within 1 h, during the heating phase to 40°C. The reaction mixture was held at 40°C for a further 4 hours with stirring and then worked up as in inventive example 1. The yield of methyl
2-methoxyimino-2-[(2-chloromethyl)phenyl]acetate was 80%.

20 Inventive Example 3

The ether cleavage of inventive example 1 was repeated in 150 ml of 1,2-dichloroethane. 4.1 g (112 mmol) of hydrogen chloride were gassed in within 1 h, during the heating phase to 100°C, and the
25 reaction mixture was held at 100°C for a further 5 hours. The yield of product of value was 80%.

Comparative Example 4

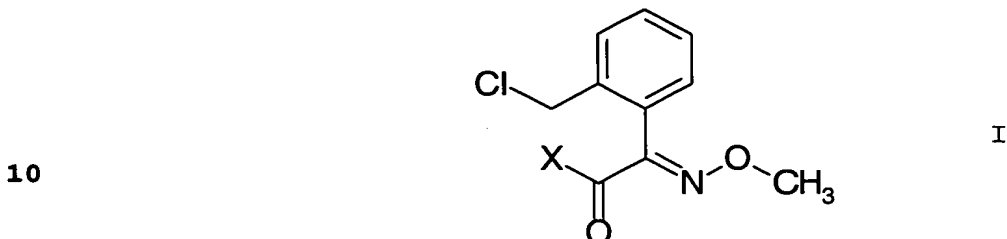
30 7.5 g (24 mmol) of kresoxim-methyl were dissolved in 150 ml of toluene. 0.32 g (2.4 mmol) of aluminum chloride were then added and 2.6 g (72 mmol) of hydrogen chloride were gassed in within 1 h, during the heating phase to 100°C. The reaction mixture was held at 100°C for a further 2 hours with stirring and then worked
35 up as in inventive example 1. The yield of product of value was 30%.

Comparative Example 5

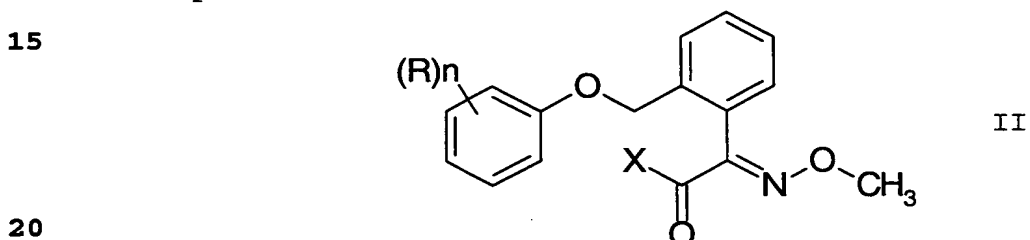
40 7.5 g (24 mmol) of kresoxim-methyl were dissolved in 150 ml of 1,2-dichloroethane. 0.63 g (2.4 mmol) of tin tetrachloride were then added and 2.6 g (72 mmol) of hydrogen chloride were gassed in within 1 h, during the heating phase to 85°C. The reaction mixture was held at 85°C for a further 4 hours with stirring and
45 then worked up as in Inventive Example 1. The yield of product of value was 30%.

We claim:

1. A process for preparing 2-(chloromethyl)phenylacetic acid
5 derivatives of the formula I,



where X is C₁-C₄-alkoxy or methylamino, by ether cleavage of
compounds of the formula II,



where R is C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₂-haloalkyl,
C₁-C₄-alkylcarbonyl, C₁-C₄-alkylcarbonyloxy, halogen, nitro or
cyano and X is as defined above, which comprises carrying out
the reaction in the presence of hydrogen chloride and an
inert solvent, and adding a catalyst to the reaction mixture
selected from the group consisting of iron, indium and
halides, oxides and triflates thereof.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the catalyst used is
30 iron(III) chloride.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the catalyst is
used in a concentration of from 0.001 to 0.5 mol equivalents.
- 35 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein from 1
to 25 mol equivalents of hydrogen chloride are used.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the
40 inert solvent used is an aromatic or aliphatic, optionally
halogenated hydrocarbon.

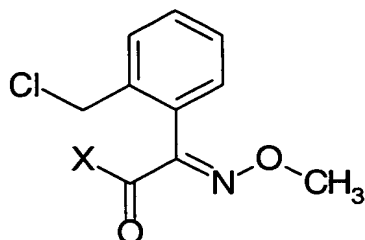
Preparation of 2-(chloromethyl)phenylacetic acid derivatives

Abstract

5

A process for preparing 2-(chloromethyl)phenylacetic acid derivatives of the formula I,

10

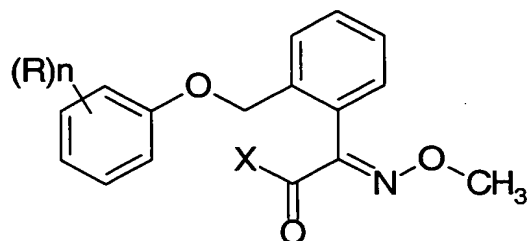


I

15

where X is C₁-C₄-alkoxy or methylamino, by ether cleavage of compounds of the formula II,

20



II

25

where R is C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₂-haloalkyl, C₁-C₄-alkylcarbonyl, C₁-C₄-alkylcarbonyloxy, halogen, nitro or cyano and X is as defined above comprises carrying out the reaction in the presence of hydrogen chloride and an inert solvent, and adding a catalyst to the reaction mixture selected from the group consisting of iron, indium and halides, oxides and triflates thereof.

30

35

40

45

505,475

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/072538 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 249/12**,
251/38

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/01160**

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2003 (06.02.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 08 029.1 26. Februar 2002 (26.02.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MAYER, Guido**
[DE/DE]; Paul-Münch-Weg 7, 67161 Gönheim (DE).
CULLMANN, Oliver [DE/DE]; Ortsstr. 34, 64646
Heppenheim (DE). **WOLF, Bernd** [DE/DE]; Halbergstr.
4, 67136 Fussgönheim (DE). **KEIL, Michael** [DE/DE];
Fontanestr. 4, 67251 Freinsheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

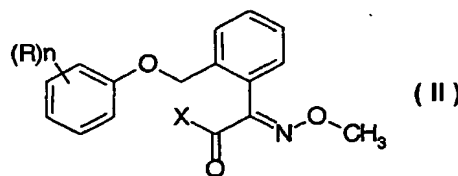
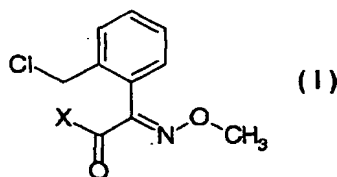
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 2-CHLOROMETHYLPHENYL ACETIC ACID DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-CHLORMETHYLPHENYLESSIGSÄUREDERIVATEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 2-chloromethylphenyl acetic acid derivatives of formula (I), in which X represents C₁-C₄ alkoxy or methylamino, by cleaving the ether bonds in compounds of formula (II), in which R represents C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₂ alkyl halide, C₁-C₄ alkylcarbonyl, C₁-C₄ alkylcarbonyloxy, halogen, nitro or cyano, and X has the above-mentioned meaning. The inventive method is characterized in that the transformation takes place in the presence of hydrogen chloride and of an inert solvent, and in that a catalyst selected from the group comprised of: iron, indium or halogenides, oxides or triflates thereof is added to the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethyl-phenylessigsäurederivaten der Formel (I), in der X für C₁-C₄-Alkoxy oder Methylamino steht, durch Etherspaltung von Verbindungen der Formel (II), in der R C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Halogen, Nitro oder Cyano bedeutet und X die obengenannte Bedeutung besitzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Chlorwasserstoff und einem inerten Lösungsmittel stattfindet, und dem Reaktionsgemisch ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe: Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate zugesetzt wird.

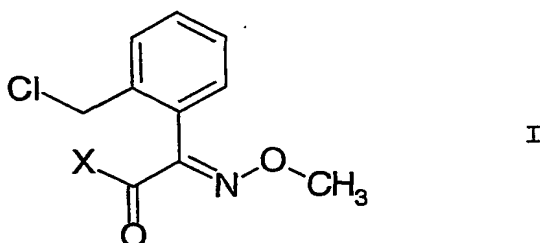
WO 03/072538 A1

Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethylphenylessigsäurederivaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethylphenylessigsäurederivaten der Formel I,

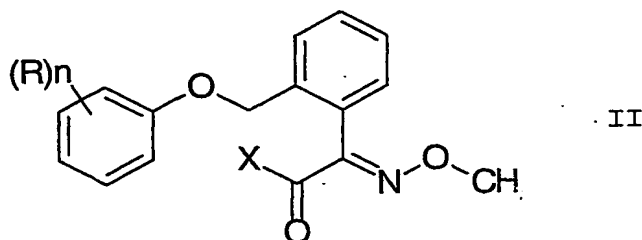
10



15

in der X für C₁-C₄-Alkoxy oder Methylamino steht, durch Etherspaltung von Verbindungen der Formel II,

20



25

in der R C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Halogen, Nitro oder Cyano bedeutet und X die obengenannte Bedeutung besitzt.

30

Aus J. Chem. Research (S) 232-3 (1985) und aus J. Org. Chem. 64, 4545 (1981) sind Methoden zur Spaltung von Benzylethern in Gegenwart von speziellen Lewissäuren wie Natriumiodid/Bortrifluorid bzw. Eisen(III)chlorid auf Kieselgel bekannt. Die Lewissäuren kommen hierbei in mehr als stöchiometrischen Mengen zum Einsatz, was die Verfahren unwirtschaftlich macht.

35

In Synlett (10), 1575-6 (1999) wird ein Verfahren zur Spaltung von 4-Nitrobenzylethern in Gegenwart von Indium und wässrigem Ammoniumchlorid beschrieben. Indium wird hierbei in einem Überschuß von mehr als 8 Äquivalenten bezogen auf den zu spaltenden Ether eingesetzt.

40

Ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethylphenylessigsäurederivaten der Formel I durch Spaltung der entsprechenden Benzylether II ist in WO-A 97/21686 beschrieben. Der Benzylether II wird

45

hierin mit einem mehrfachen molaren Überschuß an Bortrichlorid versetzt.

Die im Stand der Technik bekannten Verfahren zeichnen sich durch
5 den mehr als stöchiometrischen Einsatz von Lewissäuren aus. Die verwendeten Lewissäuren sind zudem problematisch in der Handhabung und größtenteils äußerst korrosiv.

Es bestand die Aufgabe, ein mit hoher Ausbeute und Selektivität
10 durchführbares katalytisches Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethylphenylelessigsäurederivaten der Formel I aus den entsprechenden Benzylethern bereitzustellen, das die obengenannten Nachteile nicht aufweist. Weiterhin war darauf zu achten, dass der Benzylether II mit hoher Selektivität gespalten wird, d.h.
15 die Methoxyiminophenylglyoxylsäure-Einheit in der Zielverbindung I sollte erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Etherspaltung in Gegenwart von Chlorwasserstoff und einem inerten Lösungsmittel
20 stattfindet, und dem Reaktionsgemisch ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe: Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate zugesetzt wird.

Der Chlorwasserstoff wird in der Regel gasförmig in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Es ist jedoch auch möglich den Chlorwasserstoff einzukondensieren. Im allgemeinen wird der Chlorwasserstoff in einem Molverhältnis in Bezug auf den Benzylether von 1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere bevorzugt 3 bis 5 Moläquivalenten eingesetzt.

30

Als Katalysator dienen Lewissäuren ausgewählt aus der Gruppe: Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Triflate. Bevorzugt sind die Katalysatoren: Eisen und Indium(III)chlorid sowie insbesondere Eisen(III)oxid und Eisen(III)chlorid. Der Katalysator
35 wird in einer Konzentration von 0,001 bis 0,5 und vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Moläquivalenten eingesetzt.

Als Lösungsmittel kommen aromatische (halogenierte) Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol und Benzotrifluorid; aliphatische (halogenierte)
40 Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Heptan, Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan oder Tetrachlorkohlenstoff; cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclohexan oder Cyclopentan; Ether wie z.B. Dimethoxyethan, Diethylether, Di-isopropylether,
45 Ester wie z.B. Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester in

3

Frage. Es können auch Gemische dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische (halogenierte) Kohlenwasserstoffe und aliphatische (halogenierte) Kohlenwasserstoffe.

Unter Umständen kann es von Vorteil sein dem Reaktionsgemisch Lewisbasen wie z.B. Pyridin, N,N-Dimethylanilin oder Ethanthiol und/oder weitere Hilfsstoffe wie Trimethylsilylchlorid zuzusetzen.

Weiterhin kann es von Vorteil sein in einem Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators wie z.B. Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrahexylammoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triphenylbenzylammoniumchlorid zu arbeiten.

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 0 bis 100°C und vorzugsweise 30 bis 70°C. Der Reaktionsdruck beläuft sich üblicherweise auf 0 bis 6 bar. Vorzugsweise wird die Reaktion drucklos durchgeführt.

Weiterhin ist es vorteilhaft, die Etherspaltung unter Schutzgasatmosphäre auszuführen.

Als Ausgangsstoffe für die Etherspaltung kommen die eingangs erwähnten Benzylether II in Frage. Sie sind nach literaturüblichen Methoden zugänglich (EP-A 253 213, EP-A 254 426, EP-A 398 692 oder EP-A 477 631). Insbesondere eignen sich die am Markt gängigen Pflanzenschutzmittel wie beispielsweise 2-Methoxyimino-2-[(2-methylphenyloxymethyl)phenyl]essigsäuremethylester (Kresoxim-methyl, EP-A 253 213).

Nach der Etherspaltung wird das Reaktionsgemisch in der Regel extraktiv aufgearbeitet. Verunreinigungen mit Katalysator lassen sich beispielsweise durch Extraktion mit wäßriger Mineralsäure wie Salzsäure entfernen. Das abgespaltene Phenol läßt sich vorteilhaft durch Extraktion mit wäßriger Alkali wie Natronlauge entfernen.

Das erhaltene 2-Chlormethylphenylessigsäurederivat kann direkt im inerten Lösungsmittel gelöst oder nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels als Schmelze weiterverarbeitet werden.

4

Das Rohprodukt lässt sich durch Umkristallisieren in Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Butanol oder Gemischen davon oder Gemischen von Alkoholen und Dimethylformamid weiter reinigen. Weiterhin lässt sich das Rohprodukt durch Schmelzkristallation reinigen.

5

Verfahrensbeispiele

Beispiel 1

- 10 In 150 ml Chlorbenzol wurden 7,5 g (24 mmol) Kresoxim-methyl gelöst. Anschließend wurden 0,32 g (2,4 mmol) Eisen(III)chlorid zugegeben und danach innerhalb von 1 h, während der Aufheizphase auf 50°C, 2,6 g (72 mmol) Chlorwasserstoff eingegast. Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden auf 50°C gehalten
- 15 und anschließend der Umsatz mittels HPLC kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung abgekühlt und mit 10 ml Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zunächst mit Salzsäure und anschließend mit Natronlauge extrahiert. Die organische Phase wurde neutral gewaschen und anschließend vom Lösungsmittel
- 20 befreit. Die Ausbeute an 2-Methoxyimino-2-[(2-chlormethyl)phenyl]essigsäuremethylester betrug 75 %.

Beispiel 2

- 25 In 150 ml Toluol werden 7,5 g (24 mmol) Kresoxim-methyl gelöst. Anschließend wurden 0,53 g (2,4 mmol) Indium(III)chlorid zugegeben und innerhalb von 1 h, während der Aufheizphase auf 40°C, 2,6 g (72 mmol) Chlorwasserstoff eingegast. Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei 40 °C gehalten und an-
- 30 schließend wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Ausbeute an 2-Methoxyimino-2-[(2-chlormethyl)phenyl]essigsäuremethylester betrug 80 %.

Beispiel 3

35

- Die Etherspaltung erfolgte analog Beispiel 1, in 150 ml 1,2-Dichlorethan. Es wurden innerhalb von 1 h während der Aufheizphase auf 100°C 4,1 g (112 mmol) Chlorwasserstoff eingegast und die Reaktionsmischung weitere 5 Stunden auf 100 °C gehalten. Die Aus-
- 40 beute am Wertprodukt betrug 80 %.

Vergleichsbeispiele

Beispiel 4

- 5 In 150 ml Toluol wurden 7,5 g (24 mmol) Kresoxim-methyl gelöst. Anschließend wurden 0,32 g (2,4 mmol) Aluminiumchlorid zugegeben und danach wurden innerhalb von 1 h während der Aufheizphase auf 100°C 2,6 g (72 mmol) Chlorwasserstoff eingegast. Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden auf 100°C gehalten
- 10 und anschließend wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Ausbeute am Wertprodukt betrug 30 %.

Beispiel 5

- 15 In 150 ml 1,2-Dichlorethan wurden 7,5 g (24 mmol) Kresoxim-methyl gelöst. Anschließend wurden 0,63 g (2,4 mmol) Zinntetrachlorid zugegeben und innerhalb von 1 h, während der Aufheizphase auf 85°C, 2,6 g (72 mmol) Chlorwasserstoff eingegast. Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden auf 85°C gehalten
- 20 und anschließend wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Ausbeute am Wertprodukt betrug 30 %.

25

30

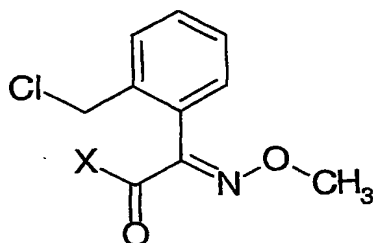
35

40

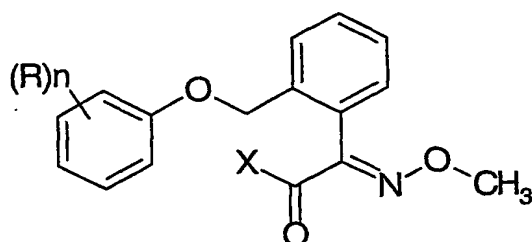
45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Chlormethyl-phenylelessigsäure-
 5 derivaten der Formel I,



in der X für C₁-C₄-Alkoxy oder Methylamino steht, durch Ether-
 15 spaltung von Verbindungen der Formel II,



in der R C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-
 20 Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylalkoxy, Halogen, Nitro oder
 25 Cyano bedeutet und X die oben genannte Bedeutung besitzt, da-
 durch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von
 Chlorwasserstoff und einem inerten Lösungsmittel stattfindet,
 und dem Reaktionsgemisch ein Katalysator ausgewählt aus der
 Gruppe: Eisen, Indium oder deren Halogenide, Oxide oder Tri-
 30 flate zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
 Katalysator Eisen(III)chlorid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeich-
 35 net, dass der Katalysator in einer Konzentration von 0,001
 bis 0,5 Moläquivalenten eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 40 1 bis 25 Moläquivalente Chlorwasserstoff eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 als inertes Lösungsmittel ein aromatischer oder aliphatischer
 gegebenenfalls halogenierter Kohlenwasserstoff eingesetzt
 45 wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C249/12 C07C251/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 21686 A (BASF AG ; OBERDORF KLAUS (DE); GRAMMENOS WASSILIOS (DE); SAUTER HUB) 19 June 1997 (1997-06-19) cited in the application Seite 7, Zeile 29 - Seite 8, Zeile 6; Seite 31, Beispiel 2	1
A	JEMPTY, T. S. C. ET AL: "Iron trichloride/silicon dioxide reacts as oxidant in the presence of acids with phenol ethers" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (1981), 46(22), 4545-51 , XP002241982 cited in the application Seiten 4548 - 4549	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2003

Date of mailing of the international search report

11/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9721686	A	19-06-1997	
		DE 19546699 A1	19-06-1997
		DE 19620392 A1	27-11-1997
		AT 218129 T	15-06-2002
		AU 711072 B2	07-10-1999
		AU 1203197 A	03-07-1997
		BR 9612013 A	17-02-1999
		CA 2238989 A1	19-06-1997
		CZ 9801686 A3	16-09-1998
		DE 59609267 D1	04-07-2002
		WO 9721686 A1	19-06-1997
		EP 0873316 A1	28-10-1998
		HU 0000380 A2	28-06-2000
		JP 2000505783 T	16-05-2000
		NZ 324693 A	28-01-2000
		PL 327307 A1	07-12-1998
		SK 76698 A3	11-01-1999
		US 6114342 A	05-09-2000
		US 6310071 B1	30-10-2001
		ZA 9610512 A	15-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01160

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C249/12 C07C251/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 21686 A (BASF AG ; OBERDORF KLAUS (DE); GRAMMENOS WASSILIOS (DE); SAUTER HUB) 19. Juni 1997 (1997-06-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 29 - Seite 8, Zeile 6; Seite 31, Beispiel 2 ---	1
A	JEMPTY, THOMAS C. ET AL: "Iron trichloride/silicon dioxide reacts as oxidant or Lewis acid with phenol ethers" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (1981), 46(22), 4545-51 , XP002241982 in der Anmeldung erwähnt Seiten 4548 - 4549 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01160

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9721686 A	19-06-1997	DE 19546699 A1	19-06-1997
		DE 19620392 A1	27-11-1997
		AT 218129 T	15-06-2002
		AU 711072 B2	07-10-1999
		AU 1203197 A	03-07-1997
		BR 9612013 A	17-02-1999
		CA 2238989 A1	19-06-1997
		CZ 9801686 A3	16-09-1998
		DE 59609267 D1	04-07-2002
		WO 9721686 A1	19-06-1997
		EP 0873316 A1	28-10-1998
		HU 0000380 A2	28-06-2000
		JP 2000505783 T	16-05-2000
		NZ 324693 A	28-01-2000
		PL 327307 A1	07-12-1998
		SK 76698 A3	11-01-1999
		US 6114342 A	05-09-2000
		US 6310071 B1	30-10-2001
		ZA 9610512 A	15-06-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.